

OXYGEN SENSOR ELEMENT

Publication number: JP61079155 (A)

Publication date: 1986-04-22

Inventor(s): ETO YOSHIYUKI

Applicant(s): NISSAN MOTOR

Classification:

- international: G01N27/409; G01N27/407; G01N27/409; G01N27/407; (IPC1-7): G01N27/58

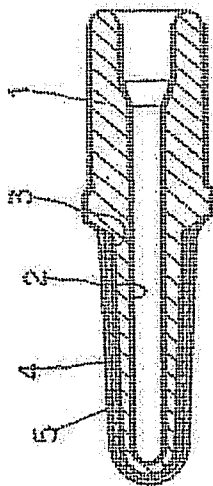
- European: G01N27/407E

Application number: JP19840202758 19840927

Priority number(s): JP19840202758 19840927

Abstract of JP 61079155 (A)

PURPOSE: To function effectively a ternary catalyst system by providing a porous protective layer on a measuring electrode and depositing a catalytic active material on a pulverous particulate carrier consisting essentially of gamma-alumina and contg. cerium oxide, thereby forming a catalyst layer on said protective layer. **CONSTITUTION:** A porous reference electrode 2 and a measuring electrode 3 each consisting of platinum, etc. are stuck on the inside and outside peripheral surfaces of a tubular solid electrolyte 1 closed at one end. The porous protective layer consisting of oxide particles such as MgO is provided to the marrow part of the electrode 3 where the electrode contacts with an exhaust gas. The catalyst layer 5 is further provided over the entire top surface the layer 4 by using the pulverous ceramic particles consisting essentially of gamma-alumina and contg. cerium oxide and sticking the pulverous particles of the catalytic active metal such as platinum to the outside surface. The element is thus made highly durable even in a high-temp. region and the effective functioning of the ternary catalyst system is made possible.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-79155

⑤ Int.Cl.⁴
G 01 N 27/58

識別記号 庁内整理番号
B-7363-2G

④ 公開 昭和61年(1986)4月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 酸素センサ素子

⑭ 特 願 昭59-202758

⑮ 出 願 昭59(1984)9月27日

⑯ 発 明 者 江 渡 義 行 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
⑰ 出 願 人 日産自動車株式会社 横浜市神奈川区宝町2番地
⑱ 代 理 人 弁理士 小 塩 豊

明 細 書

1. 発明の名称

酸素センサ素子

2. 特許請求の範囲

(1) 酸素イオン伝導性固体電解質の表面に基準電極と測定電極とを設け、前記測定電極上に多孔質保護層を設けた酸素濃度検出用酸素センサ素子において、前記保護層上に、γ-アルミナを主体とし且つ酸化セリウムを含む微粒子担体に触媒活性物質を担持させた触媒層を形成したことを特徴とする酸素センサ素子。

(2) γ-アルミナと酸化セリウムとの比が重量比で1:1~3:1である特許請求の範囲第(1)項記載の酸素センサ素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、自動車排ガス処理装置を構成する三元触媒システム等に用いられる酸素センサ素子に関するものである。

(従来技術)

従来、この種の酸素センサ素子としては、例えば、実公昭59-10616号公報に開示されたものがある。この酸素センサ素子は、第1図および第2図に示すように、一端が閉鎖された管状のイオン伝導性固体電解質1の内周面に基準電極2を付着させ、外周面に測定電極3を付着させ、さらに、前記測定電極3上に耐火性物質からなる保護層4を形成してなる、車両排出ガス中の酸素濃度を検出する酸素センサ素子において、前記保護層4の上に、排出ガス中の未燃焼物質に対して酸化触媒作用をもつ物質の微粒子を粒径10ミクロン以下のγ-Al₂O₃を主体とした耐火性、粒子状担体の周囲に担持させてなる触媒層5を形成してなることを特徴とするものである。

しかしながら、このような従来技術の酸素センサ素子にあっては、γ-アルミナを主体とした粒子状担体に触媒物質を担持させる構成となっていたため、低温域(例えば350℃付近)での非平衡ガス雰囲気に対しては良好な性能を持ち得るとして、500℃以上、特に750℃以上の温度にさ

らされることがある自動車排ガス中では、触媒物質を有効に分散担持する目的で用いる担体の γ -アルミナが比表面積の低下を起し、上記目的を失う結果触媒機能が低下してしまうという問題点があった。また、例えば低温域にあっても、排ガス中に鉛化合物が存在する場合には γ -アルミナは鉛化合物に被覆され、触媒担体の機能を低下する結果酸素センサ自体の機能を失ってしまう。という問題点があった。

(発明の目的)

この発明は、このような従来の問題点に着目してなされたもので、非平衡排ガスを有する車両および有鉛ガソリンを用いる車両において、現実使用する温度とくに 350°C 付近の低温域のみならず 750°C 以上の高温域において十分すぐれた耐久性を持ち、酸素センサ素子の応答域を常に理論空燃比付近に保つことができるため三元触媒システムを有効に機能させることが可能である酸素センサ素子を提供することを目的としている。

(発明の構成)

この発明は、酸素イオン伝導性固体電解質の表

面、管状固体電解質1の外周面にも同様に白金などから成る多孔質の測定電極3が $0.5 \sim 2.0$ ミクロン程度の厚さに付着されている。この酸素センサ素子の径が細くなりかつ排ガスと接触する部分にある測定電極3には、多孔質保護層4および触媒層5が形成してある。第2図は、前記保護層4および触媒層5を拡大して示したものである。図に示すように、ジルコニア粒子からなる固体電解質1と接触する測定電極3の上には保護層4が設けてある。この保護層4は測定電極3を高温排出ガスの物理的、化学的侵食作用から保護するとともに、測定電極3を固体電解質1に押圧する作用を有するものであり、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (スピネル)、 $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ などの酸化物粒子から成る。この場合、保護層4の厚さは $20 \sim 100$ ミクロン程度とするのがより好ましく、例えば、酸化物粉末を溶射することにより確実に形成される。この保護層4の上には、例えば白金、パラジウム、ロジウム等の触媒活性物質のうちより好ましくは2種以上を

面に基準電極と測定電極とを設け、前記測定電極上に多孔質保護層を設けた酸素濃度検出用酸素センサ素子において、前記保護層上に、 γ -アルミナ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)を主体とし且つ酸化セリウム(CeO_2)を含む微粒子担体に触媒活性物質を担持させた触媒層を形成したことを特徴としている。

次に、この発明の一実施態様を説明する。ここでは、酸素イオン伝導性固体電解質が管状形をなすものであり、構造上は第1図および第2図に示したものと同じにすることができる。すなわち、第1図および第2図に示すように、 $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ 系または $4 \sim 10$ モル%の Y_2O_3 を添加した ZrO_2 系などの公知の固体電解質1が一端を閉じた管状に成形され、管の内側に基準酸素濃度として使用される空気が導入され、管の外側には被測定排出ガスが流れるような構造になっている。そして、管状固体電解質1の内周面上には、白金などから成る多孔質の基準電極2が $0.5 \sim 2.0$ ミクロン程度の厚さに付着されている。ま

含んでいる触媒層5が設けてある。この触媒層5を構成する担体は、微粒なセラミック粒子であって、 γ -アルミナ(Al_2O_3)を主体とし且つ酸化セリウム(CeO_2)を含むものであり、より望ましくは γ -アルミナと酸化セリウムとの比が重量比で $1:1 \sim 3:1$ としたものである。そして、この γ -アルミナ+酸化セリウム粒子の外表面に、白金、ロジウム、パラジウム等の触媒活性金属の微粒子を付着させたものである。そして、触媒層5は保護層4の全面に付着させており、非平衡排ガスの酸化、還元反応に関与し、空気過剰率(λ)=1付近で酸素センサ素子の起電力変化を起させるものである。また、この触媒層5に担持する白金、ロジウム、パラジウム等の触媒活性金属は、前記 γ -アルミナ+酸化セリウム担体に対し1重量%以上あることがとくに望ましく、層の厚さは応答性を損なわずかつ触媒の耐久性を向上させるために $20 \sim 30$ ミクロン程度であることがより望ましい。

このような構成の酸素センサ素子を製造するに

際しては、例えば固体電解質粉末をラバープレス法によって一端が閉じた管状形に成形し、仮焼成したのち内面側には基準電極2を設けると共に外面側には測定電極3を設けたのち焼成し、次いで測定電極3上に例えば溶射法によってスピネルを被覆することにより保護層4を形成する。続いて、触媒層5を形成するに際しては、より望ましくは細孔径が80~800オングストロームであるγ-アルミナと酸化セリウム粉末を混合した後、所定量の白金、ロジウム、パラジウム等の触媒成分を含浸法により担持し、乾燥後硝酸酸性アルミナゾル等のバインダーと混合し、遊星型ボールミル等を用いて例えば平均粒径1.5~2.5ミクロン程度に混合粉碎する。その後、前記保護層4を形成してある酸素センサ素子をスラリー中に浸漬して未焼成触媒層をコーティングする。次に、常温あるいは100℃程度で乾燥したのち、燃焼ガス雰囲気等の気流中例えば600℃前後で焼成し、接着強度が高くかつ触媒活性の高い触媒層5を得る。

衡排ガス状態にすることによる。しかるに、触媒層5に担持されている白金、ロジウム、パラジウム等の触媒成分の活性を良好に維持するためには、触媒成分を分散担持させる担体による所が大である。そこで、この発明において使用する触媒層5を形成する担体は、より望ましくは細孔径が80~800オングストロームのγ-アルミナを主体とし且つ酸化セリウムを含むものである。ここで、細孔径が80~800オングストロームのγ-アルミナは初めから大口径の細孔を有するため熱劣化しにくく、特に熱による微細孔の損失がないため、担持される触媒成分のシンタリング防止がはかられる。そしてγ-アルミナ-酸化セリウム(セリア)は、特にあらかじめセリウムを含むことによりγ-アルミナの耐熱性向上をはかると同時に、酸化セリウム粉末を混在させる。ここで、酸化セリウムはこれ自身の持つ高耐熱性のほかに耐鉛被毒性を有するため、とくに鉛化合物を含む排ガス中での劣化をおさえることができ、特に有鉛ガソリンを用いている自動車排ガ

次にこのような構成をもつ酸素センサ素子の作用を説明すると、この酸素センサ素子は、自動車排ガス中の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NOx)等の有害成分を触媒を用いて同時に処理する所謂三元触媒システムにおいて、排ガス中の残存酸素濃度を検出するために用いるものであり、ジルコニア等から成る固体電解質1を隔壁として排ガス側測定電極3と空気側基準電極2との間で酸素濃度電池を作り、被測定ガス部と基準ガス部との酸素分圧の相違により発生する起電力を測定することで酸素濃度を知る常用の酸素センサ素子の耐火性保護層4の上に、触媒層5を設けることで、非平衡状態にある排ガス中であっても空気過剰率(λ)=1付近で起電力変化を起させることが出来るようにしたものである。これは、常用の酸素センサ素子が平衡排ガス中では(λ)=1付近で起電力変化を起すが、非平衡排ガス中では空気過剰率(λ)がリーン側に偏倚しないと起電力変化を起さないため、触媒によって酸素センサの置かれている状態を平

ス中の酸素センサ素子の耐久性向上に、いちじるしく優れた効果を持っている。

次に、この発明の他の実施態様を説明する。ここでは、酸素センサ素子を構成する酸素イオン伝導性固体電解質が膜構造をなすものであり、第3図に示す模型的断面を有するものである。すなわち、第3図に示すように、この酸素センサ素子は、基板16内に発熱体17を埋設し、この基板16の上に、中間層18、基準電極12、酸素イオン伝導性固体電解質11、測定電極13、保護層14、触媒層15を順次積層した構造をなすものである。

このような構造の酸素センサ素子を製造するに際しては、例えばドクターブレード法により成形したアルミナグリーンシートを所定の大きさに切断して基板素材とし、一方の基板素材の上に白金ペーストを印刷したのち他方の基板素材を加圧して未焼成基板16の中に未焼成発熱体17が内蔵された状態とする。次に、この未焼成基板16の上に例えば5モル%Y₂O₃-95モル%

ZrO₂ よりなる固体電解質ペーストを積層して未焼成の中間層18を形成し、次いで白金ペースト等を用いて印刷することにより基準電極12を積層し、さらに例えば上記と同じ5モル% Y₂O₃ - 95モル% ZrO₂ 固体電解質ペーストを積層して未焼成の固体電解質11を形成し、さらにこの上に同じく白金ペーストを用いて印刷することにより測定電極13を積層し、この積層体を例えば1480℃前後で約2時間の条件で焼成する。

その後、前述の場合と同様に、例えばMgO・Al₂O₃ (スピネル)、CaO-ZrO₂、Y₂O₃-ZrO₂などの酸化物粒子を前記測定電極13の表面に溶射することにより保護層14を形成し、さらに、保護層14の表面に、γ-アルミナを主体とし且つ酸化セリウムを含む微粒子担体に白金、パラジウム、ロジウム等の触媒活性物質を担持させた触媒層15を形成する。

このようにして製造した膜構造型の酸素センサ素子においてもその作用は前述の管状型のものと

で乾燥した後、空気過剰率λ=1.4程度の燃焼ガス雰囲気中600℃で焼成して、触媒層付酸素センサ素子Aを得た。この酸素センサ素子Aは30ミクロン厚さの触媒層5を持ち、この触媒層5中には金属換算26.7重量%のセリウムと、白金0.8mg、ロジウム0.08mg、パラジウム0.02mgを含有しているものであった。

(実施例2)

実施例1において、セリウム含有アルミナ粉末1g当り、白金20mg、ロジウム2.0mgを担持した以外は同様にして、酸素センサ素子Bを得た。この酸素センサ素子Bは、30ミクロン厚さの触媒層5を持ち、金属換算26.7重量%のセリウムと、白金1.0mg、ロジウム0.1mgを含有しているものであった。

(実施例3)

細孔径が200~400オングストローム、BET法による比表面積が120m²/gであるγ-アルミナを用いた以外は実施例1と同様にして、酸素センサ素子Cを得た。この酸素センサ素子

はほぼ同じであり、高い耐熱性を有するとともに耐鉛被毒性にも優れ、耐久性の著しく良好な酸素センサ素子となる。

(実施例1)

細孔径80~200オングストローム、BET (Brunauer, Emmett, Teller) 法による比表面積80m²/gであるローヌブーラン社製γ-アルミナ (SCS-79) に、金属換算値3重量%のセリウムを硝酸セリウム水溶液を用いて含浸担持し、乾燥後空気気流中600℃で焼成してセリウム含有アルミナ粉末を得た。次に、このセリウム含有アルミナ粉末1g当り、白金18.4mg、ロジウム1.8mg、パラジウム0.46mgを担持して触媒粉末とした。続いて、この触媒粉末147g、市販酸化セリウム粉末53g、硝酸酸性アルミナゾル200gを混合粉碎し、中心粒径が2.0ミクロン程度の粒子を含むスラリーを得た。次いで、このスラリー中に耐火性保護層4を持つ第1図に示す構造の酸素センサ素子を浸漬して触媒層5を付着させた。続いて、スラリー中より引き出した酸素センサ素子を常温および100

子Cは、30ミクロン厚さの触媒層5を持ち、金属換算26.7重量%のセリウムと、白金0.8mg、ロジウム0.08mg、パラジウム0.02mgを含有しているものであった。

(実施例4)

細孔径が600~800オングストローム、BET法による比表面積が200m²/gであるγ-アルミナを用いた以外は実施例1と同様にして、酸素センサ素子Dを得た。この酸素センサ素子Dは、30ミクロン厚さの触媒層5を持ち、金属換算26.7重量%のセリウムと、白金0.8mg、ロジウム0.08mg、パラジウム0.02mgを含有しているものであった。

(実施例5)

酸素センサ素子として、耐火性保護層14を持つ第3図に示す構造のものを用いた以外は、実施例1と同様にして酸素センサ素子Eを得た。この酸素センサ素子Eは実施例1の場合と同じく30ミクロン厚さの触媒層15を持つものであった。

(比較例1)

細孔径20~100オングストローム、BET法による比表面積が $230\text{ m}^2/\text{g}$ の γ -アルミナ粉末1g当り、白金20.1mg、ロジウム2.1mg、パラジウム0.51mgを担持して触媒粉末を得た。次いで、この触媒粉末：塩酸酸性アルミナゾル（日産化学製）：硝酸アルミニウム：水を10：1：1：15の比で混合粉碎し、 γ -アルミナ担体の粒径1~10ミクロン、平均粒径2.3ミクロンのスラリーを得た。続いて、ここで得られたスラリー中に耐火性保護層4を持つ第1図に示す構造の酸素センサ素子を浸漬し、次に常温で乾燥した後に空気気流中600℃で焼成して酸素センサ素子Fを得た。この酸素センサ素子Fは、20ミクロン厚さの触媒層5を持ち、白金0.4mg、ロジウム0.04mg、パラジウム0.01mgを含有しているものであった。

(比較例2)

常温の管状型酸素センサ素子の耐火性保護層4に、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を100ミクロン厚さに

ス温度約500℃として、リッチ状態では $\lambda = 0.9$ 、リーン状態では $\lambda = 1.1$ とすることにより行った。この試験結果を第1表に示す。

一方、応答時間の経時変化は第5図に示すように、出力の25%~75%が変化するのに必要な時間を求めることにより行った。この試験結果を同じく第1表に示す。

溶射して酸素センサ素子Gとした。

(比較例3)

第4図に示す構造の酸素センサ素子の耐火性保護層14として、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を60ミクロン厚さに溶射したものを酸素センサ素子Hとした。

(耐久試験)

ここでは、実施例1~5において製作した酸素センサ素子A~Eと、比較例1~3において製作した酸素センサ素子F~Hとに対して、リッチ出力、リーン出力、リッチ→リーン応答時間、リーン→リッチ応答時間の4つの因子について、50時間の耐久試験後の変化を調べた。このときに行った耐久試験は、日産自動車製排気量4.4ℓのY44E型エンジンの排気管に取付け、ガソリンとして鉛を500mg/USG含むものを用いて運転することにより行った。また、排ガス温度を750℃とした。

ここで、出力変化はプロパンガス燃焼による排気ガス露湿気とし、センサ先端温度350℃、ガ

第 1 表

| セン サ 素 子 | リッチ出力(mV) | | リーン出力(mV) | | リッチ→リーン応答(msec) | | リーン→リッチ応答(msec) | |
|-------------------|-----------|------|-----------|------|-----------------|------|-----------------|------|
| | 0時間 | 50時間 | 0時間 | 50時間 | 0時間 | 50時間 | 0時間 | 50時間 |
| A | 950 | 830 | 60 | 90 | 80 | 120 | 50 | 120 |
| B | 930 | 850 | 40 | 100 | 70 | 100 | 30 | 80 |
| C | 940 | 840 | 50 | 110 | 90 | 180 | 50 | 110 |
| D | 930 | 830 | 50 | 90 | 80 | 150 | 40 | 130 |
| E | 960 | 840 | 50 | 160 | 70 | 230 | 40 | 150 |
| F | 930 | 700 | 40 | 270 | 70 | 500 | 40 | 690 |
| G | 950 | 620 | 50 | 320 | 80 | 660 | 50 | 910 |
| H | 920 | 690 | 60 | 250 | 80 | 550 | 40 | 760 |

第1表に示すように、この発明による酸素センサ素子A～Eでは、比較の酸素センサ素子F～Hよりも50時間経過後におけるリッチ出力の低下が小さくかつリーン出力の上昇が少なく、リッチ出力とリーン出力との差を長時間にわたって大きく維持することができ、空燃比制御を長期にわたって確実にすることが可能となる。また、応答時間においてもこの発明による酸素センサ素子A～Eでは、比較の酸素センサ素子F～Hよりも応答時間を長時間にわたって短いものとするのが可能である。

次に、この発明による酸素センサ素子A～Eと、比較の酸素センサ素子F～Hとに対して、加鉛ガソリン（鉛含有量500mg/USG）による耐久試験（常温耐久、350℃耐久、750℃耐久）を行い、50時間耐久後の10モードエミッション値を測定し、理論空燃比から実際の空燃比が低い側へずれた程度を求めて各酸素センサ素子A～Hに担持した触媒の性能低下を評価したところ、この発明による酸素センサ素子A～Eの方が

比較例の酸素センサ素子F～Hよりも触媒の性能低下が小さいことが判明した。

（発明の効果）

以上説明してきたように、この発明によれば、酸素イオン伝導性固体電解質の表面に基準電極と測定電極とを設け、前記測定電極上に多孔質保護層を設けた酸素濃度検出用酸素センサ素子において、前記保護層上に、γ-アルミナを主体とし且つ酸化セリウムを含む微粒子担体に触媒活性物質を担持させた触媒層を形成するようにしたから、非平衡排ガスを有する車両および有鉛ガソリンを用いる車両において、現実に使用する温度とくに350℃付近の低温域のみならず750℃以上の高温域においても十分にすぐれた耐久性を持ち、酸素センサ素子の応答域を常に理論空燃比付近に保つことができるため、三元触媒システムを有効に機能させることが可能であり、長時間の使用後においてもリーン側およびリッチ側での出力劣化が小さく、リーン出力とリッチ出力との差を大きく維持することができると共に応答時間を短く維

持することができ、さらには、排ガス中に鉛化合物が含まれるときでもこれに被毒されることがなく、触媒機能を長期にわたって維持することができるという非常に優れた効果もたらされる。

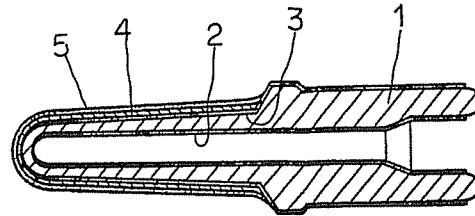
4. 図面の簡単な説明

第1図は管状型酸素センサ素子の構造例を示す断面説明図、第2図は第1図の保護層および触媒層部分の拡大説明図、第3図は保護層の上に触媒層を設けた膜構造型酸素センサ素子の構造例を示す模式的断面説明図、第4図は保護層の上に触媒層を設けない膜構造型酸素センサ素子の構造例を示す模式的断面説明図、第5図は応答時間の経時変化を調べた際の判定基準を図解する説明図である。

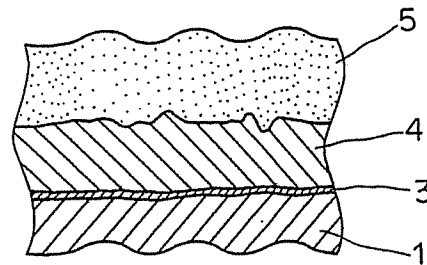
- 1, 11…酸素イオン伝導性固体電解質、
- 2, 12…基準電極、
- 3, 13…測定電極、
- 4, 14…保護層、
- 5, 15…触媒層。

特許出願人 日産自動車株式会社
代理人弁理士 小 堀 豊

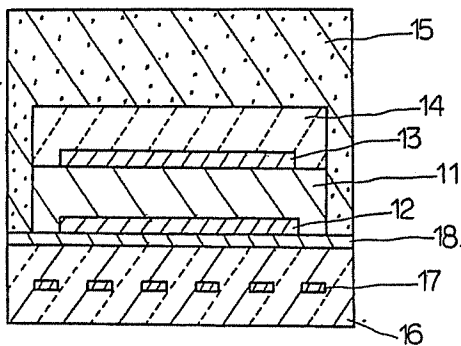
第1図



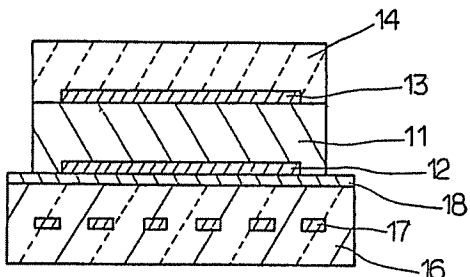
第2図



第3図



第4図



第5図

